

УДК 546.536.42

ТЕМПЕРАТУРНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ТЕПЛОЄМНОСТІ СПОЛУК $TlSb(Bi)Se_2$ І $Tl_9Sb(Bi)Se_6$

Козьма А.А., Переш Є.Ю., Барчій І.Є., Сабов М.Ю., Глух О.С., Цигика В.В.

Ужгородський національний університет, 88000, Україна, м.Ужгород, вул.Підгірна 46

Вивчення взаємодії в квазіпотрійних системах $Tl_2Se-SnSe_2-Sb_2Se_3(Bi_2Se_3)$ [1] і дослідження механізмів утворення проміжних тернарних сполук [2,3] у значній мірі залежать від наявності відомостей про теплоємність (C_p) та термодинамічні функції ΔH , ΔS , ΔG .

У бінарних системах, які формують зазначені квазіпотрійні, утворюється 8 стабільних тернарних сполук [4-10]: Tl_4SnSe_4 , Tl_2SnSe_3 (теплоємність та механізм утворення досліджені в роботах [11-13]), $TlSbSe_2$, $TlBiSe_2$, Tl_9SbSe_6 , Tl_9BiSe_6 (плавляться конгруентно), $TlSb_3Se_5$, Tl_3SbSe_3 (мають інконгруентний характер плавлення).

В літературі наведено дані про одержання, ідентифікацію, фізико-хімічні фізичні властивості, а також перспективи практичного використання сполук $TlSb(Bi)Se_2$, $Tl_9Sb(Bi)Se_6$ [14-17]. Водночас відсутні значення теплоємності та зв'язаних з нею величин ΔH , ΔS , ΔG .

У даній роботі для зазначених сполук досліджено температурну залежність теплоємності.

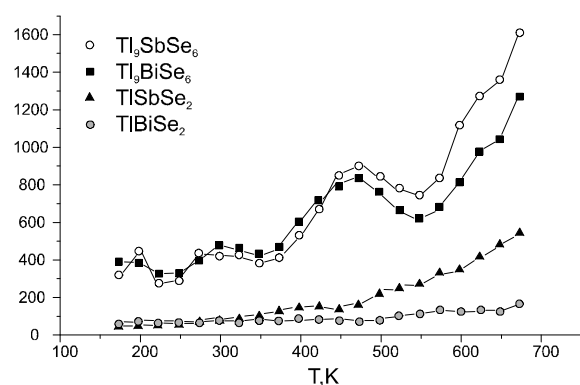


Рис.1. Температурна залежність C_p (Дж/моль·К) сполук $TlSb(Bi)Se_2$ і $Tl_9Sb(Bi)Se_6$

За одержаними результатами визначено термодинамічні функції, дано оцінку знайдених значень за емпіричними методами, проведено їх порівняльний аналіз.

Теплоємність тернарних сполук $TlSb(Bi)Se_2$, $Tl_9Sb(Bi)Se_6$ визначено за допомогою приладу ИТ-С-400. Прилад калібрували за кварцовим еталоном. Вимірювання здійснювали за стандартною методикою в інтервалі температур 173-673К. В якості зразків використовували попередньо синтезовані з бінарних селенідів тернарні сполуки, які подрібнювали в порошок і просіювали крізь каліброване сито, стандартизоване відповідно до вимог ТУ У-36.6-2210200135-001-2003, марки УКС-СЛ з діаметром отворів 0,04 мм. Порошок пресували під тиском 40 МПа, одержували циліндричні взірці діаметром 14 мм і висотою 6,5 мм.

Досліджуваний зразок поміщали всередину металічного контейнера і нагрівали. Температурні залежності зміни C_p , ΔH , ΔS , ΔG для сполук $TlSb(Bi)Se_2$, $Tl_9Sb(Bi)Se_6$ представлені на рис. 1-4.

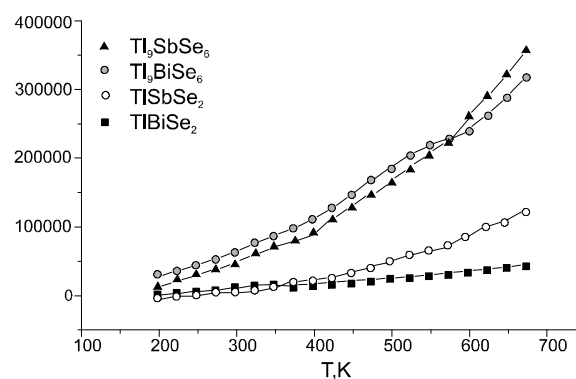


Рис.2. Температурна залежність ΔH (Дж/моль) сполук $TlSb(Bi)Se_2$ і $Tl_9Sb(Bi)Se_6$

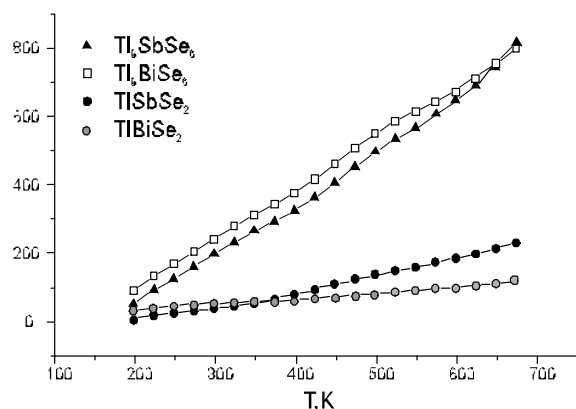


Рис.3. Температурна залежність ΔS (Дж/моль·К) сполук $TlSb(Bi)Se_2$ і $Tl_9Sb(Bi)Se_6$

Одержані дані про термодинамічні властивості сполук дозволили виявити певні закономірності між їх властивостями, складом і особливостями будови. Вони дозволяють встановлювати емпіричні та напівемпіричні методи обчислення значень термодинамічних функцій. Всі відомі методи спираються на уявлення, що термічні макровластивості речовини, визначаються коливаннями атомів у кристалічній ґратці, які, в свою чергу, залежать від сил міжчастинкової взаємодії. Точні розрахунки коливань атомів для складних речовин занадто громіздкі і потребують додаткових даних [18]. Тому для практичних цілей використовують емпіричні та напівемпіричні формули. Більшість літературних методів приведено для бінарних сполук. Спроба виводу та перевірки відповідних формул для тернарних сполук наведена в роботах [18,19]. Проте ці методи обмежені і застосовуються головним чином для оксигенвмісних сполук (сіль з оксоаніоном), які розглядаються як сполуки з анізодесмічною структурою (атоми різних елементів коливаються не самостійно, аніон розглядається як окрема коливна одиниця).

Така методологія не підходить для сполук важких металів, бо складовою їх теплоємності є ангармонізм ґратки. Саме тому для оцінки теплоємності $TlSb(Bi)Se_2$, $Tl_9Sb(Bi)Se_6$ і порівняння їх з експериментальними результатами було здійснено аналіз відомих універсальних методів, які здебільшого застосовуються для бінарних сполук.

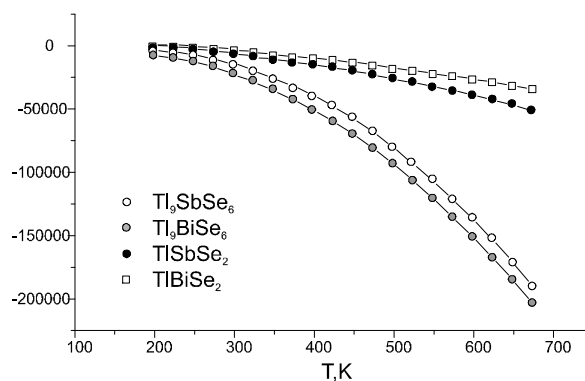


Рис.4. Температурна залежність ΔG (Дж/моль) сполук $TlSb(Bi)Se_2$ і $Tl_9Sb(Bi)Se_6$

Із відомих було вибрано методи Дебая, Іванової, Кубашевського-Цагарейшвілі та Неймана-Коппа, що характеризуються незначними похибками розрахунків ($\Delta = \pm 7\%$) узагальнених в [20].

Метод Дебая тісно пов'язаний з іншими. В його основі лежать квантові уявлення про коливання атомів у кристалічній ґратці твердого тіла. Вихідними даними слугують характеристичні Q_D (дебаєвські) температури елементарних компонентів, які утворюють сполуку, а також температури плавлення простих речовин і складних сполук. На першому етапі застосування цього методу використовують формулу Корефа:

$$Q_D' = Q_D \cdot (T_{nl}' / T_{nl})^{1/2} \quad (1)$$

де величини з "штрихом" відносяться до сполуки. Потім знаходять Q_D'/T і відповідне значення C_v (ізохорна теплоємність) для кожного елемента і сумують їх за правилом Неймана-Коппа:

$$C_v(A_a B_b C_c) = a \cdot C_v(A) + b \cdot C_v(B) + c \cdot C_v(C) \quad (2)$$

де Q_D , T_{nl} , Q_D'/T , $C_v(E)$ – довідникові дані.

Ізохорну теплоємність перераховують на ізобарну за допомогою напівемпіричної формули Магнуса-Ліндемана:

$$C_p = C_v + \alpha \cdot T^{1.5} \quad (3)$$

α – коефіцієнт, який знаходять за формулою:

$$\alpha = 6,076 \cdot m / (T_{nl})^{1.5} \quad (4)$$

остання виводиться з правила Кубашевського:

$$C_{p,пл} = 30,38 \cdot m \quad (5)$$

де m – число атомів у формульній одиниці, це правило, в свою чергу, використовують для виразу:

$$\alpha = 0,2 \cdot C_{p,пл} / (T_{пл})^{1,5} \quad (6)$$

Користуючись останніми значеннями можна вийти на формули Кубашевського-Цагарейшвілі:

$$C_{p,298} = 138 \cdot m / T_{пл}^{1/4} \quad (7)$$

і формулу Іванової:

$$C_p = m \cdot (22,14 + 8,32 \cdot T / T_{n-твор.}) \quad (8)$$

де $T_{n-твор.}$ – температура першого фазового перетворення.

Експериментально одержані значення термодинамічних функцій тернарних сполук $TlSb(Bi)Se_2$, $Tl_9Sb(Bi)Se_6$ наведено у таблиці 1. Їх порівняння з розрахунковими за вище наведеними методами представлено в таблиці 2.

Таблиця 1. Експериментальні значення зміни термодинамічних функцій сполук $TlSb(Bi)Se_2$ і $Tl_9Sb(Bi)Se_6$

Сполука	$C_{p,298}$ Дж/моль·К	$\Delta H_{173-298}$ Дж/моль	$\Delta S_{173-298}$ Дж/моль·К	$-\Delta G_{173-298}$ Дж/моль
$TlSbSe_2$	81	8663	38	2661
$TlBiSe_2$	83	9563	42	2953
Tl_9SbSe_6	455	44975	194	14047
Tl_9BiSe_6	478	45999	203	14495

Таблиця 2. Розраховані значення теплоємностей $C_{p,298}$ (Дж/моль·К) за різними методами для сполук $TlSb(Bi)Se_2$ і $Tl_9Sb(Bi)Se_6$

Сполука	Метод Дебая		Метод Іванової	Метод Кубашевського-Цагарейшвілі	Метод Неймана-Коппа
	α (літ.)	α (роз.)			
$TlSbSe_2$	124	84	102	106	109
$TlBiSe_2$	123	78	99	99	110
Tl_9SbSe_6	494	461	409	425	436
Tl_9BiSe_6	496	471	426	417	437

Використовуючи правило Кубашевського при розрахунку α за методом Дебая, який виводився на основі розрахунків цього коефіцієнта для 160 бінарних сполук ($\Delta = \pm 7\%$) [20], одержали похибку визначення від 4 (для сполук $Tl_9Sb(Bi)Se_6$) до близько 50% (для сполук $TlSb(Bi)Se_2$). За експериментальними значеннями $C_{p,298}$ у формулі Магнуса-Ліндемана і вивівши середнє значення α ($324 \cdot 10^{-5}$ для типу сполук 9:1:6 та $-69 \cdot 10^{-5}$ для типу 1:1:2), абсолютна величина похибки склала 1,3-1,5 і 3,7-6,0% для $Tl_9Sb(Bi)Se_6$ і $TlSb(Bi)Se_2$ відповідно. Таким чином, запропоновані значення α можуть бути використані для подібних розрахунків $C_{p,298}$ сполук типу 9:1:6 і 1:1:2. Недоліком запропонованого удосконалення методу Дебая є недостатній емпіричний матеріал, тому існує потреба у дослідженні аналогічних сполук.

Незважаючи на вказані недоліки емпіричних методів, залежність значень від будови сполук спостерігається досить чітко.

Аналіз результатів температурної залежності теплоємності дозволив виявити наступні закономірності.

Криві $C_p(T)$ для сполук $TlSb(Bi)Se_2$ знаходяться на графіку значно нижче аналогічних кривих сполук $Tl_9Sb(Bi)Se_6$, що

свідчить про значно менші частоти коливань атомних угруповань при тепловому впливі для перших речовин порівняно з другими.

Згідно з роботою [21] зростання C_p в області високих температур пов'язане з енергією, що поглинається при виникненні дефектів кристалічної ґратки. Стрімке наростання теплоємності в цих областях пояснюється наближенням до фазового переходу (поліморфізму або плавлення), що спонукається наявністю домішок, які розупорядковують розташування основних атомів, полегшується утворення нової фази. Зокрема, це спостерігається для сполук $TlSbSe_2$, $Tl_9Sb(Bi)Se_6$. Натомість, в цих областях теплоємність $TlBiSe_2$ зростає поступово, без різких стрибків, адже її температура плавлення суттєво перевищує відповідні показники решти сполук.

Схожість величин термодинамічних функцій в областях температури близької до стандартної для сполук $TlSb(Bi)Se_2$ з одного боку та сполук $Tl_9Sb(Bi)Se_6$ – з іншого не суперечать висновкам робіт Сокольського, згідно з якими, речовини однакової або спорідненої структури, мають близькі значення теплоємності. Це твердження узгоджується також з кристалоструктурними даними [22-25].

Підсумовуючи наведені результати необхідно відмітити, що в температурному інтервалі 173-673K теплоємність сполук в ряду:

$TlSbSe_2 \sim TlBiSe_2 \ll Tl_9SbSe_6 \sim Tl_9BiSe_6$
збільшується. У цьому ж напрямку збільшуються ентальпія, ентропія та зменшується енергія Гіббса.

Одержані результати поряд з кінетичними параметрами можуть використовуватися як вихідні дані для дослідження механізму і черговості утворення тернарних сполук в системах $Tl_2Se-Sb_2Se_3(Bi_2Se_3)$, аналогічно до робіт [2,3].

Накопичення експериментальних даних по теплоємності тернарних селенвмісних сполук сприяє перспективі виводу нових або вдосконаленню вже існуючих емпіричних формул, які дозволяли б з мінімальною похибкою прогнозувати величини термодинамічних параметрів для ще не досліджених речовин.

Література

1. Козьма А.А., Барчій І.С., Переш Є.Ю., Барчій О.І. Тріангуляція квазіпотрійної системи $Tl_2Se-SnSe_2-Bi_2Se_3$. // Proceeding of IV International workshop "RNAOPM'2008". Lutsk, June 1-5, 2008, P.40-42.
2. d'Heurle F.M. Interface reactions with formation of a solid phase on a solid substrate: A short overview. // Mater. Sci. Forum.- 1994.- V.155-156.- P. 1-14.
3. Глух О.С., Сабов М.Ю., Барчій І.Е., Цигика В.В., Сидей В.І. Образование тройных соединений в системе $Tl_2Se-GeSe_2$ // Неорган. материалы. -2009.- Т.45, №10.- С. 1-5.
4. Шер А.А., Один И.Н., Новоселова А.В. Исследование взаимодействия в системе Sn-Bi-Se. // Неорган. материалы. -1978. Т.14, №7. -С.1270-1276.
5. Збигли К.Р., Раевский С.Д., Диаграмма состояния системы $Tl_2Se-Bi_2Se_3$ // Неорган. материалы. -1984. Т.20, №2. -С.211-214.
6. Бабанлы М.Б., Поповкин Б.А., Замани И.С., Гусейнова Р.Р. Фазовые равновесия в системе $Tl-Bi-Se$ // ЖНХ, 2003, Т.48, №12, С.2091-2096.
7. Готько Н.П., Кириленко В.В., Чурбаков В.Ф., Щелоков Р.Н. Система $Tl-Sb-Se$ // Неорган. материалы. -1986. Т.22, №9. -С.1438-1447.
8. Лазарев В.Г., Беруль С.И., Салов А.В. Тройные полупроводниковые соединения в системах $A^IVB^VC^VI$. М.: Наука, 1982. С.112-118.
9. Джафаров Я.И., Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. Системы $Tl_2Se-Sb_2Se_3$, $TlSe-TlSbSe_2$ (Tl_9SbSe_6)// ЖНХ. -1998.-Т.43, №5, С. 858-860.
10. Бабанлы М.Б., Вейсова С.М. и др. Квазитройная система $Tl_2Se-Sb_2Se_3-Bi_2Se_3$ // ЖНХ. -2002. -Т.47, №6, С.1020-1025.
11. Глух О.С., Барчій І.С., Сабов М.Ю., Цигика В.В. Теплоємність сполук $Tl_2Ge(Sn)Se_3$, $Tl_4Ge(Sn)Se_4$ // Вісник УжНУ. Серія "Хімія". - 2007. Вип.17. -С.24-26.
12. Барчій І.Е., Глух О.С., Переш Є.Ю., Цигика В.В. Система $Tl_4GeSe_4-Tl_2Se-Tl_4SnSe_4$ // ЖНХ.- 2005.- Т.50, №5.- С. 835-837.
13. Барчій І.С., Глух О.С., Переш Є.Ю., Цигика В.В., Сабов М.Ю. Система $Tl_2GeSe_3-Tl_4Ge_xSn_{1-x}Se_4-Tl_2SnSe_3$ // Укр. хім. журнал.- 2006.- Т.72, №7.-С. 6-10.
14. Pearson W. В. A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys. V. II. N.-Y.: Pergamon press, -1966. -1446 p.
15. Лазарев В.Б. и др. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. М.: Наука, 1978. 339 с.
16. Новоселова А.В., Лазарев В.Б. и др. Физико-химические свойства полупроводников. М.: Наука, 1979. 340 с.

17. Wolfing B., Kloc S., Ramirez A., Bucher E. Thermoelectric properties of the compounds Tl_9-X-Q_6 (X= antimony, bismuth; Q=selenium, tellurium) // Eighteenth International Conference on Thermoelectrics. Baltimore, MD, USA, 08-09/02/1999. –P.546-549.
18. Сокольский Ю.М. О расчете теплоемкости кристаллов сложных химических веществ // Неорган. материалы. –1986, –Т.22, №6, – С.1051-1053.
19. Kubaschewski O., Ühal H. An empirical estimation of the heat capacities of inorganic compounds. // High Temp.-High Pressur., –1977. –V.9. –P.361.
20. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии. Справ. изд. М.: Металлургия, 1985. 136 с.
21. Бартнев Г.М. Теплоемкость вблизи точки плавления // ЖФХ.– 1950.– Т.24, №8.– С. 1016–1022.
22. Ман Л.И., Семилетов С.А. О структуре тонких пленок соединения $TlBiSe_2$ // Кристаллография. –1962.– Т.7, №6.– С. 844–849.
23. Wocker K., Buck P. X-ray investigation of Thallium-Antimony-Selenide, $TlSbSe_2$ // Mater. Res. Bull. –1980. –V.5. –P.1105-1111.
24. Ворошилов Ю.В., Гурзан М.И., Киш З.З., Лада Л.В. Фазовые равновесия в системе $Tl-Pb-Te$ и кристаллическая структура соединений $Tl_4B(IV)X_3$ и $Tl_9B(V)X_6$. // Неорган. материалы. –1988, –Т.24, №6, –С.1479-1484.
25. Wacker K. Die Kristallstrukturen von Tl_9SbSe_6 und Tl_9SbTe_6 . // Zeitschrift fuer Kristallographie, Supplement Issue.–1991.–V.3 – P.281.

HEAT CAPACITY OF $TlSb(Bi)Se_2$ AND $Tl_9Sb(Bi)Se_6$ COMPOUNDS

Kozma A.A., Peresh E.Yu., Barchij I.Y., Sabov M.Yu., Glukh O.S., Tsygyka V.V.

Heat capacity of $TlSb(Bi)Se_2$ and $Tl_9Sb(Bi)Se_6$ compounds have been measured in the temperature range 173-673K. Their thermodynamics potentials values have been calculated. Obtained results will be used for explanation of the formation mechanism of explored ternary phases.